PCT/EP200 4 / 0 0 4 3 5 6 -

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Rec'd PCT/PTO 16 NOV 2006

PRIORITY

DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN (b)

SUBMITTED OR



10/555444



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 20 854.2

Anmeldetag:

9. Mai 2003

Anmelder/Inhaber:

Degussa AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Dispersion zum chemisch-mechanischen Polieren

IPC:

C 09 K 3/14

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

lichen

München, den 13. November 2003 Deutsches Patent- und Markenamt Der Präsident Im Auftrag

Hois

## Dispersion zum chemisch-mechanischen Polieren

Gegenstand der Erfindung ist eine wässerige Dispersion zum chemisch-mechanischen Polieren von metallischen Filmen, welche ein Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulver enthält.

Integrierte Schaltungen bestehen aus Millionen aktiver, in oder auf einem Siliciumsubstrat gebildeter Vorrichtungen. Die aktiven Vorrichtungen, die anfangs voneinander isoliert sind, werden miteinander verbunden, um funktionale

- Schaltungen und Komponenten zu bilden. Die Vorrichtungen ind durch die Verwendung bekannter Mehrebenenverdrahtungen iteinander verbunden. Verdrahtungsstrukturen, weisen normalerweise eine erste Metallisierungsschicht, eine Verdrahtungsschicht, eine zweite Metallisierungsebene und
- manchmal eine dritte, und nachfolgende Metallisierungsebene auf. Dielektrische Zwischenebenen, wie zum Beispiel dotiertes Siliciumdioxid (SiO<sub>2</sub>) oder Tantalnitrid mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante werden zur elektrischen Isolation der verschiedenen Metallisierungsebenen in einem
- 20 Siliciumsubstrat verwendet. Die elektrischen Verbindungen zwischen verschiedenen Verdrahtungsebenen werden durch die Verwendung von metallisierten Durchgängen hergestellt.
- Auf ähnliche Weise werden Metallkontakte und -durchgänge ur Bildung elektrischer Verbindungen zwischen
- Verdrahtungsebenen verwendet. Die Metalldurchgänge und kontakte können mit verschiedenen Metallen und Legierungen
  beispielsweise Kupfer (Cu) oder Wolfram (W)gefüllt sein.
  Bei den Metalldurchgängen und -kontakten wird im
  allgemeinen eine Barriereschicht, zum Beispiel aus
- Titannitrid (TiN), Titan (Ti), Tantal (Ta), Tantalnitrid (TaN) oder aus daraus bestehenden Kombinationen verwendet, um das Haften der Metallschicht an dem SiO<sub>2</sub>-Substrat zu bewirken. Auf der Kontaktebene wirkt die Barriereschicht

als eine Diffusionsbarriere, um ein Reagieren des eingefüllten Metalles und von  $SiO_2$  zu vermeiden.

Ein Verfahren zur Herstellung von Halbleitern beinhaltet in der Regel einen chemisch-mechanischen Polierschritt (CMP)

5 folgt. Dabei wird überschüssiges Metall entfernt. Es ist wünschenswert, dass die beim chemisch-mechanischen Polieren eingesetzte Dispersionen eine hohe Selektivität von Metallfilm zu Barriereschicht aufweisen.

Gewöhnlich werden hierzu Aluminiumoxid haltige Dispersionen

eingesetzt. Nachteilig bei diesen Dispersionen ist die oft
eringe Stabilität im pH-Bereich zwischen 4 und 7. Es kann
zu Ausflockungen kommen, die ein reproduzierbares
Polierergebnis nicht zulassen. Hinzu kommt, dass die
Selektivität zwischen Barriereschicht und Metallfilm nicht
ausreichend sein kann und es zu einem Überpolieren kommen
kann.

Es wurde versucht mit Dispersionen, die Mischungen von Abrasivpartikeln enthalten, dem entgegenzuwirken.

US 6444139 beschreibt die Verwendung von Dispersionen zum
20 Polieren von metallischen Schichten, welche Partikel aus
Silicium-Aluminium-Mischoxidkristallen ("mixed crystal
abrasives") mit variablen Anteilen der Oxide von jeweils 10
bis 90 Gew.-% enthalten. Die Herkunft dieser Partikel wird
nicht offenbart.

US 6447694 beschreibt die Verwendung von Dispersionen zum Polieren von Metallschichten, die ein Silicium-Aluminiumoxid-Komposit enthalten. Vorzugsweise wird das Komposit aus einem pyrogen Prozess erhalten. Der Anteil an Aluminiumoxid beträgt vorzugsweise 67 +/- 15 Gew.-%. Es hat sich jedoch gezeigt, dass gerade diese Zusammensetzung an Abrasivpartikeln im sauren Bereich nur zu wenig stabilen Dispersionen führt. Sedimentation und/oder Flokkulation führen bei Verwendung in Polierprozessen zu Kratzern und uneinheitlichem Abtrag.

- Aufgabe der Erfindung ist es eine Dispersion bereitzustellen, welche eine gute Stabilität aufweist und die bei chemisch-mechanischen Polierprozessen eine hohe Metallabtragsrate bei niedriger Abtragsrate von Barriereschichten aufweist.
- Die Aufgabe wird gelöst durch eine wässerige Dispersion mit inem pH-Wert zwischen 3 und 7 enthaltend 1 35 Gew.-% eines pyrogen hergestellten Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulvers mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 5 und 400 m²/g, die dadurch gekennzeichnet ist, dass
- der Anteil an Aluminiumoxid im Pulver zwischen 90 und 99,9 Gew.-% oder zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegt,
  - die Oberfläche des Pulvers Bereiche von Aluminiumoxid und Siliciumdioxid aufweist,
- das Pulver im Röntgendiffraktogramm keine Signale von kristallinem Siliciumdioxid aufweist.
- bie erfindungsgemäße Dispersion enthält ein pyrogen hergestelltes Silicium-Aluminium-Mischoxidpulver. Geeignet ist beispielsweise ein Pulver, welches durch ein sogenanntes "co-fumed"-Verfahren, bei dem die Precursoren von Siliciumdioxid und Aluminiumoxid gemischt und anschließend in einer Flamme verbrannt werden, hergestellt wird.

Weiterhin ist das in DE-A-19847161 beschriebene Mischoxidpulver geeignet.

10

30

Für die erfindungsgemäße Dispersion sind außerdem mit Aluminiumoxid teilweise umhüllte Siliciumdioxidpulver, beziehungsweise mit Siliciumdioxid teilweise umhüllte Aluminiumoxidpulver geeignet. Die Herstellung dieser Pulver ist in US-A-2003/22081 beschrieben.

Dabei sind die Pulver so auszuwählen, dass deren Aluminiumoxidgehalt zwischen 90 und 99,9 Gew.-% oder zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegt. Bei den für die erfindungsgemäße Dispersion geeigneten Pulver, weist die Oberfläche Bereiche von Aluminiumoxid und Siliciumdioxid auf, und im Röntgendiffraktogramm sind keine Signale von ristallinem Siliciumdioxid zu erkennen.

Für bestimmte Anwendungen kann es vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Dispersion 0,3-20 Gew.-% eines

Oxidationsmittels aufweist. Hierfür kann
Wasserstoffperoxid, ein Wasserstoffperoxid-Addukt, wie zum Beispiel das Harnstoff-Addukt, eine organische Persäure, eine anorganische Persäure, eine Iminopersäure, ein Persulfate, Perborat, Percarbonat, oxidierende Metallsalze und/oder Mischungen der vorgenannten sein kann eingesetzt werden. Besonders bevorzugt kann Wasserstoffperoxid eingesetzt werden. Aufgrund der verringerten Stabilität einiger Oxidationsmittel gegenüber anderen Bestandteilen er erfindungsgemäßen Dispersion kann es sinnvoll sein, dieses erst unmittelbar vor der Benutzung der Dispersion hinzuzufügen.

Die erfindungsgemäße Dispersion kann weiterhin Additive aus der Gruppe pH-wert regulierender Substanzen, Oxidationsaktivatoren, Korrosionsinhibitoren und/oder oberflächenaktiver Stoffe beinhalten.

Die Einstellung des pH-Wertes kann durch Säuren oder Basen erfolgen. Als Säuren können anorganische Säuren, organische Säuren oder Mischungen der vorgenannten Verwendung finden. Als anorganische Säuren können insbesondere Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Mischungen daraus, und ihre sauer reagierenden Salze Verwendung finden.

- Als organische Säuren finden bevorzugt Carbonsäuren der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>CO<sub>2</sub>H, mit n=0-6 oder n= 8,10,12, 14, 16, oder Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel HO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CO<sub>2</sub>H, mit n=0-4, oder Hydroxycarbonsäuren der allgemeinen Formel R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>C(OH)CO<sub>2</sub>H, mit R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H,
- 10 CH(OH)CO<sub>2</sub>H, oder Phthalsäure oder Salicylsäure, oder sauer reagierende Salze der vorgenannten Säuren oder Mischungen er vorgenannten Säuren und ihrer Salze.

Eine Erhöhung des pH-Wertes kann durch Addition von Ammoniak, Alkalihydroxiden oder Aminen erfolgen. Besonders bevorzugt sind Ammoniak und Kaliumhydroxid.

Geeignete Oxidationsaktivatoren können die Metallsalze von Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni, Os, Pd, Ru, Sn, Ti, V und Mischungen daraus sein. Weiterhin sind Carbonsäuren, Nitrile, Harnstoffe, Amide und Ester geeignet. Besonders bevorzugt kann Eisen-II-nitrat sein. Die Konzentration des Oxidationskatalysators kann abhängig vom Oxidationsmittel und der Polieraufgabe in einem Bereich zwischen 0,001 und 2 Gew.-% variiert werden. Besonders bevorzugt kann der Bereich zwischen 0,01 und 0,05 Gew.-% sein.

- Geeignete Korrosionsinhibitoren, die mit einem Anteil von 0,001 bis 2 Gew.-% in der erfindungsgemäßen Dispersion vorhanden sein können, umfassen die Gruppe von Stickstoff enthaltenden Heterocyclen wie Benzotriazol, substituierte Benzimidazole, substituierte Pyrazine, substituierte Pyrazole, Glycin und deren Mischungen.
  - Die Dispersion kann weiter, zum Beispiel gegen Absetzen des Silicium-Aluminium-Mischoxidpulvers, Ausflockungen und

Zersetzung des Oxidationsmittels stabilisiert werden, indem 0,001 bis 10 Gew.-% mindestens eines oberflächenaktives Stoffes, der nichtionischer, kationischer, anionischer oder amphoterer Art ist, zugesetzt wird.

- Die erfindungsgemäße Dispersion kann zusätzlich zu dem Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulver mindestens ein weiteres Metalloxidpulver aus der Gruppe umfassend Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkonoxid und Titandioxid enthalten. Art und Anteil dieser Pulver in der
- erfindungsgemäßen Dispersion richten sich nach der beabsichtigten Polieraufgabe. Der Anteil dieser Pulver kann evorzugt nicht mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf das Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulver, betragen.
- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur

  Herstellung der Dispersion mit Dispergier- und/oder
  Mahlvorrichtungen, die einen Energieeintrag von mindestens
  200 KJ/m³ bewirken. Hierzu zählen Systeme nach dem RotorStator-Prinzip, zum Beispiel Ultra-Turrax-Maschinen, oder
  Rührwerkskugelmühlen. Höhere Energieeinträge sind mit einem
  Planetenkneter/-mixer möglich. Die Wirksamkeit dieses
- Systems ist jedoch mit einer ausreichend hohen Viskosität der bearbeiteten Mischung verbunden, um die benötigten hohen Scherenergien zum Zerteilen der Teilchen einzubringen.
- 25 Mit Hochdruckhomogenisierern können Dispersionen erhalten werden in denen das Silicium-Aluminium-Mischoxidpulver in der Dispersion in Form von Aggregaten von weniger als 150 nm und besonders bevorzugt von weniger als 100 nm vorliegen.
- 30 Bei diesen Vorrichtungen werden zwei unter hohem Druck stehende vordispergierte Suspensionsströme über eine Düse entspannt. Beide Dispersionsstrahlen treffen exakt aufeinander und die Teilchen mahlen sich selbst. Bei einer

anderen Ausführungsform wird die Vordispersion ebenfalls unter hohen Druck gesetzt, jedoch erfolgt die Kollision der Teilchen gegen gepanzerte Wandbereiche. Die Operation kann beliebig oft wiederholt werden um kleinere Teilchengrößen zu erhalten.

Die Dispergier- und Mahlvorrichtungen können auch kombiniert eingesetzt werden. Oxidationsmittel und Additive können zu verschiedenen Zeitpunkten der Dispergierung zugeführt werden. Es kann auch von Vorteil sein,

beispielsweise Oxidationsmittel und Oxidationsaktivatoren erst am Ende der Dispergierung, gegebenenfalls bei eringerem Energieeintrag einzuarbeiten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersion zum chemisch-mechanischen Polieren von leitfähigen, metallischen Filmen. Dies können Filme bestehend aus Kupfer, Aluminium, Wolfram, Titan, Molybdän, Niob und Tantal sein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersion zum chemisch-mechanischen Polieren von leitfähigen, metallischen Filmen, welche auf einer isolierenden Barriereschicht aufgebracht sind. Die Metallfilme umfassen die Metalle Kupfer, Aluminium, Volfram, Titan, Molybdän, Niob, Tantal. Die Barriereschichten können beispielsweise aus Siliciumdioxid oder Tantalnitrid bestehen.

#### Beispiele:

#### Dispersionen

Es werden Dispersionen  $D_{n/m}$  mit einem Feststoffgehalt von 2 und 5 Gew.-% an Pulver  $P_n$  (Tab. 1), durch Dispergierung

5 mittels Ultraturrax, Fa. IKA, hergestellt. Der Index n bezieht sich dabei auf das eingesetzte Pulver, m auf den Feststoffgehalt des Pulvers in der Dispersion. Die Dispersion  $D_{3/5}$  weist beispielsweise 5 Gew.-% an Pulver  $P_3$  auf. Die Dispersionen werden anschließend mit KOH auf pH 4 bis 5 bzw. auf pH 6 eingestellt und 1,3 Gew.-% Glycin und 7,5 Gew.-% Wasserstoffperoxid zugefügt.

ie Pulver  $P_4$  und  $P_5$  und die dazu gehörenden Dispersionen dienen als Vergleichsbeispiele.

#### Polierversuche

# 15 Poliertool und Polierparameter

Poliermaschine: MECAPOL E

MECAPOL E460 (STEAG) mit 46 cm Platen

und 6" Wafercarrier

Polierpad:

IC1400 (RODEL Corp.)

Padkonditionierung mit Diamant-Segment

20

nach jedem polierten Wafer

Slurry-Menge:

120 ml/min

Polierparameter:

Arbeitsdruck:10-125 kPa(1,45-18,13 psi)

Standard: 45 und 60 kPa

Rückseitendruck: 10 kPa

25

 $\omega_{\text{p}}$  =  $\omega_{\text{c}}$  = 40 U/min; Sweep = 4 cm

Polierzeit:

2 min

Nachreinigung:

Nach der Politur wurde 30 s mit DI-

Wasser gespült und anschließend in

einer Bürstenreinigungsanlage mit

30

Sprühstrahl und Megaschall-

Unterstützung beidseitig gereinigt und

trockengeschleudert.

Tab. 1: Silicium-Aluminium-Mischoxidpulver

	Pulver	hergestellt nach	Gehalt Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BET- Ober- fläche
			Gew%	m²/g
P <sub>1</sub>	SiO <sub>2</sub> dotiert mit Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DE-A-19847161 (Beispiel 1)	0,19	55
P <sub>2</sub>	$\mathrm{SiO}_2$ teilweise umhüllt mit $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	US-A-2003/ 22081 (Beispiel 18)	4,2	48
P <sub>3</sub>	"cofumed" SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	entsprechend EP-A-585 544	91	90
P <sub>4</sub>	"co-fumed" SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	entsprechend EP-A-585 544	67	100
P <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(*)</sup>	_	_	90

<sup>(\*)</sup> Aluminiumoxid C, Degussa AG

Tab. 2: Stabilität der Dispersionen

	Stabilität der Dispersion nach		
Bei-	14 Tagen ohne	24 Stunden mit	
spiel		Oxidationsmittel	
$D_{1/2}$	keine Auftrennung	keine O2-Entwicklung	
<u> </u>		keine Auftrennung	
D <sub>1/5</sub>	keine Auftrennung	keine O2-Entwicklung	
<del></del>		keine Auftrennung	
D <sub>2/2</sub>	keine Auftrennung	keine O2-Entwicklung	
	,	keine Auftrennung	
$D_{2/5}$	keine Auftrennung	keine O2-Entwicklung	
<del></del>	1	keine Auftrennung	
$D_{3/2}$	keine Auftrennung	geringe O2-Entwicklung	
	1	geringe Auftrennung	
.D <sub>3/5</sub>	keine Auftrennung	geringe O2-Entwicklung	
<u> </u>	2 5	geringe Auftrennung	
$D_{4/2}$	Auftrennung	geringe O2-Entwicklung	
		Auftrennung	
D <sub>4/5</sub>	Auftrennung	geringe O2-Entwicklung	
	1	Auftrennung	
D <sub>5/2</sub>	keine Auftrennung	O <sub>2</sub> -Entwicklung	
D	lesis a Si	geringe Auftrennung	
D <sub>5/5</sub>	keine Auftrennung	O2-Entwicklung	
		geringe Auftrennung	

#### Eingesetzte Wafer

Kupfer:

6" Wafer mit ganzflächig 140 nm Oxid,

50 nm TaN und ca. 500 oder 1000 nm PVD-

5

Kupfer

Tantalnitrid:

6" Wafer mit ganzflächig 140 nm Oxid

und ca. 100 nm PVD-Tantalnitrid

#### Auswertung

Die Polierrate wird durch Schichtdickendifferenz ermittelt.
Die Schichtdicke von Cu und TaN wird durch Messung des
elektrischen Schichtwiderstandes bestimmt (Waferprober AVT)

**Z10)**.

- Die Polierergebnisse sind in Tab. 3 wiedergegeben. Die erfindungsgemäßen Dispersionen D<sub>1</sub> bis D<sub>3</sub> zeigen bei guter Stabilität hohe Abtragsraten und eine gute Selektivität Cu/TaN. Die Dispersionen D<sub>4</sub>, welche als Abrasiv ein "cofumed" Silicium-Aluminium-Mischoxidpulver mit einem
- Aluminiumoxidgehalt von 67 Gew.-% aufweist, zeigen ebenfalls hohe Abtragsraten bei guter Selektivität, die Stabilität der Dispersionen D4 ist jedoch deutlich geringer als die der erfindungsgemäßen Dispersionen D1 bis D3. Die erfindungsgemäßen Dispersionen D1 bis D3 weisen deutliche
- Vorteile gegenüber den Aluminiumoxid-Dispersionen  $D_5$  bezüglich Selektivität auf.

30

Tab. 3: Abtragsraten und Selektivitäten

15

30

#### Patentansprüche:

- 1. Wässerige Dispersion mit einem pH-Wert zwischen 3 und 7 enthaltend 1 bis 35 Gew.-% eines pyrogen hergestellten Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulvers mit einer spezifischen Oberfläche von 5 bis 400 m²/g, dadurch gekennzeichnet, dass
- der Anteil an Aluminiumoxid im Pulver zwischen 90 und 99,9 Gew.-% oder zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegt,
- die Oberfläche des Pulvers Bereiche von Aluminiumoxid und Siliciumdioxid aufweist,
- das Pulver im Röntgendiffraktogramm keine Signale von kristallinem Siliciumdioxid aufweist.
- 2. Wässerige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion 0,3-20 Gew.-% eines Oxidationsmittels aufweist.
  - Wässerige Dispersion nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie Additive enthält.
- 4. Wässerige Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich zu dem Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulver mindestens ein weiteres Metalloxidpulver aus der Gruppe umfassend Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkonoxid Titandioxid enthält.
- 5. Verwendung der wässerigen Dispersion gemäß den
  25 Ansprüchen 1 bis 4 zum chemisch-mechanischen Polieren von leitfähigen, metallischen Filmen.
  - 6. Verwendung der wässerigen Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zum chemisch-mechanischen Polieren von leitfähigen, metallischen Filmen, welche auf einer isolierenden Barriereschicht aufgebracht sind.

#### Zusammenfassung

### Dispersion zum chemisch-mechanischen Polieren

Wässerige Dispersion mit einem pH-Wert zwischen 3 und 7 enthaltend 1 bis 35 Gew.-% eines pyrogen hergestellten Silicium-Aluminium-Mischoxid-Pulvers mit einer spezifischen Oberfläche von 5 bis 400 m²/g, wobei der Anteil an Aluminiumoxid im Pulver zwischen 90 und 99,9 Gew.-% oder zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegt, die Oberfläche des Pulvers Bereiche von Aluminiumoxid und Siliciumdioxid aufweist und das Pulver im Röntgendiffraktogramm keine Signale von kristallinem Siliciumdioxid aufweist. Sie kann zum chemisch-mechanischen Polieren von leitfähigen, metallischen Filmen verwendet werden.

15